

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

010411385

WPI Acc No: 1995-312699/ 199541

**Nano-crystalline nickel alloy powder - prepd. by intense grinding and  
used for hydrogen storage without activation**

Patent Assignee: HYDRO QUEBEC (HYDR-N); UNIV MCGILL (UYMC-N); HYDRO-  
QUEBEC

(HYDR-N)

Inventor: SCHULZ R; STROM-OLSEN J; ZALUSKI L

Number of Countries: 007 Number of Patents: 009

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 671357	A1	19950913	EP 95400165	A	19950126	199541 B
CA 2117158	A	19950908	CA 2117158	A	19940307	199549
JP 7268403	A	19951017	JP 9547268	A	19950307	199550
EP 671357	B1	19970514	EP 95400165	A	19950126	199724
DE 69500291	E	19970619	DE 600291	A	19950126	199730
			EP 95400165	A	19950126	
US 5763363	A	19980609	US 95387457	A	19950213	199830
			US 96772862	A	19961226	
CA 2117158	C	19990216	CA 2117158	A	19940307	199918
US 6051046	A	20000418	US 95387457	A	19950213	200026
			US 96772862	A	19961226	
			US 9886939	A	19980529	
US 6277170	B1	20010821	US 95387457	A	19950213	200150
			US 96772862	A	19961226	
			US 9886939	A	19980529	
			US 99453462	A	19991202	

Priority Applications (No Type Date): CA 2117158 A 19940307

Cited Patents: 02Jnl.Ref; FR 2386428; WO 9412695

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 671357 A1 F 13 C01B-003/00

Designated States (Regional): DE FR GB IT

CA 2117158 A F C22C-001/04

JP 7268403 A 10 B22F-001/00

EP 671357 B1 F 16 C01B-003/00

Designated States (Regional): DE FR GB IT

DE 69500291 E C01B-003/00 Based on patent EP 671357

US 5763363 A B01J-023/00 Cont of application US 95387457

CA 2117158 C C22C-001/04

US 6051046 A B22F-001/00 Cont of application US 95387457

Div ex application US 96772862

Div ex patent US 5763363

US 6277170 B1 B22F-001/00 Cont of application US 95387457

Div ex application US 96772862

Div ex application US 9886939  
Div ex patent US 5763363  
Div ex patent US 6051046

Abstract (Basic): EP 671357 A

A powder of  $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$  ( $x = -0.3$  to  $+0.3$ ), in the form of crystallites of less than 100 nm size, is new. A powder of an alloy of Ni with Mg, La, Be or Li, in the form of crystallites of less than 100 nm size and having a crystalline structure permitting hydrogen absorption, is new. Also claimed is a process for prepn. of the Ni alloy powder.

USE - For hydrogen storage and/or transport (claimed).

ADVANTAGE - The nano-crystalline alloy powders can be prepd. in a simple manner by intense grinding at ambient temp. and pressure and can store hydrogen without the need for an activation treatment.

Dwg.0/5

Abstract (Equivalent): EP 671357 B

A nano-crystalline powder of formula  $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$ , ( $x$  ranging between  $-0.3$  and  $+0.3$ ), characterised in that it is in the form of crystallites having a grain size lower than 100 nm.

Dwg.0/5

Derwent Class: E36; J06; M26; P53

International Patent Class (Main): B01J-023/00; B22F-001/00; C01B-003/00; C22C-001/04

International Patent Class (Additional): B01J-020/04; B01J-023/58; B01J-023/89; B22F-009/02; C01B-006/24; C22C-019/00; C22C-019/03

? stop y



⑪ Numéro de publication : **0 671 357 A1**

⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **95400165.7**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup> : **C01B 3/00**

㉔ Date de dépôt : **26.01.95**

③① Priorité : **07.03.94 CA 2117158**

④③ Date de publication de la demande :  
**13.09.95 Bulletin 95/37**

⑧④ Etats contractants désignés :  
**DE FR GB IT**

⑦① Demandeur : **HYDRO-QUEBEC**  
**75, Boulevard René Levesque Ouest**  
**Montréal Québec H2Z 1A4 (CA)**

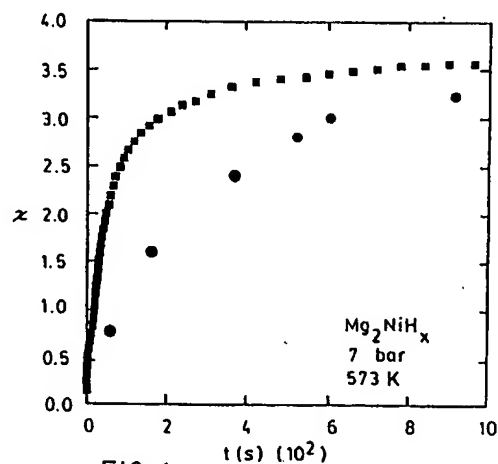
⑦① Demandeur : **McGILL UNIVERSITY**  
**845 Sherbrooke Street West**  
**Montreal, Québec H3A 2T5 (CA)**

⑦② Inventeur : **Schulz, Robert**  
**68 Bel Horizon**  
**Sainte-Julie, Québec J0L 2S0 (CA)**  
Inventeur : **Strom-Olsen, John**  
**443, avenue Lansdowne**  
**Westmount, Québec H3Y 2V4 (CA)**  
Inventeur : **Zaluski, Leszek**  
**7242 Hamilton**  
**Montréal, Québec H4E 3E1 (CA)**

⑦④ Mandataire : **CABINET BONNET-THIRION**  
**95 Boulevard Beaumarchais**  
**F-75003 Paris (FR)**

⑤④ **Alliages nanocristallins à base de nickel et usage de ceux-ci pour le transport et le stockage de l'hydrogène.**

⑤⑦ L'invention vise une poudre d'un alliage de Ni avec un autre métal choisi dans le groupe constitué par Mg, La, Be et Li, laquelle se présente sous la forme d'agglomérats de cristallites de taille inférieure à 100 nm et dont la structure cristalline permet une absorption d'hydrogène. La poudre en question qui est de préférence obtenue par broyage mécanique peut être constituée de cristallites de  $\text{LaNi}_5$  ou de cristallites d'alliages à base de Ni et de Be ou de Li ayant une taille inférieure à 100 nm. Préférentiellement, cette poudre est constituée de cristallites de formule  $\text{Mg}_{2-x}\text{Ni}_{1+x}$  (x étant compris entre -0,3 et +0,3), ces cristallites ayant une taille inférieure à 100 nm et de préférence inférieure à 30 nm. L'invention vise également l'usage de cette poudre nanocristalline pour le stockage et/ou le transport de l'hydrogène. Il a en effet été découvert que ces poudres nanocristallines à base de nickel ne requièrent aucun, sinon un simple traitement d'activation à basse température. Il a également été découvert que la cinétique d'absorption et de diffusion de l'hydrogène est beaucoup plus rapide. Ceci peut notamment s'expliquer par le fait que la poudre nanocristalline possède une très grande quantité de joints de grain.



**FIG. 1**

**EP 0 671 357 A1**

**ARRIÈRE PLAN TECHNIQUE DE L'INVENTION****a) Domaine technique de l'invention**

5 La présente invention a pour objet de nouveaux alliages à base de nickel ci-après appelés "alliages nanocristallins", lesquels se distinguent des alliages de même composition actuellement connus en ce qu'ils présentent sous la forme d'une poudre de cristallites de taille inférieure à 100 nm et dont la structure cristalline permet l'absorption d'hydrogène.

10 L'invention a également pour objet un procédé de préparation de ces nouveaux alliages nanocristallins et leur usage pour le stockage et/ou le transport de l'hydrogène.

**b) Brève description de l'art antérieur**

15 Il est connu que de nombreux alliages métalliques sont capables d'absorber l'hydrogène de façon réversible. À titre d'alliages capables ainsi de former des hydrides, on peut notamment citer les alliages suivants: FeTi, LaNi<sub>5</sub> et Mg<sub>2</sub>Ni.

De par leur capacité d'absorption de l'hydrogène, ces alliages sont avantageusement utilisables sous forme de poudre pour le stockage de l'hydrogène. Ils offrent en effet les avantages suivants:

20 (1) une très grande capacité de stockage de l'hydrogène, qui est même supérieure à celle de l'hydrogène liquide, puisque la densité volumique d'hydrogène dans ces alliages est supérieure à celle de l'hydrogène liquide à cause des liaisons hydrogène-métal qui font que la distance entre les atomes d'hydrogène dans l'alliage est inférieure à celle existant entre les atomes d'hydrogène liquide;

(2) une réversibilité totale du mécanisme de formation de l'hydride;

25 (3) une libération endothermique de l'hydrogène hors de l'alliage, ceci réduisant au maximum les problèmes de sécurité; et

(4) la non-nécessité d'une technologie de pointe pour obtenir le transfert d'hydrogène dans ou hors de l'alliage.

30 Malgré ces avantages, les alliages traditionnels connus comme étant capables d'absorber l'hydrogène de façon réversible, n'ont jamais été utilisés à l'échelle industrielle, à cause des principales difficultés suivantes. énumérées.

(1) Tout d'abord, certains alliages comme Mg<sub>2</sub>Ni, ne sont pas faciles à préparer dans la mesure où le diagramme de phase des métaux qui les constituent ne permet pas de les obtenir directement, par simple refroidissement d'un mélange fondu des métaux les constituant, en proportions voulues.

35 (2) D'autre part, les alliages en question ne sont efficaces pour le stockage d'hydrogène que s'ils se présentent sous une forme cristalline. Il convient donc de les convertir sous cette forme s'ils sont amorphes, puis de les activer. Ceci exige des recuits sous vide ou sous forte pression d'hydrogène, effectués à plusieurs reprises jusqu'à ce que les caractéristiques d'absorption et de désorption voulues soient atteintes.

40 (3) En outre, sous l'effet du cycle absorption-désorption de l'hydrogène, les alliages cristallins conventionnels se fragmentent en petits morceaux et perdent leur intégrité structurale. Une détérioration de la cinétique d'absorption d'hydrogène et des problèmes de transfert de chaleur s'en suivent.

(4) Enfin, à cause des oxydes en surface, les alliages conventionnels même sous forme cristalline, ont besoin d'être activés avant de pouvoir absorber de l'hydrogène. Le traitement d'activation consiste à chauffer plusieurs fois à haute température l'alliage sous forte pression d'hydrogène. Ce traitement doit être répété chaque fois que le matériau est exposé à l'air.

45 Dans le cadre d'études effectuées au cours des deux dernières années sur l'alliage de FeTi et sur sa capacité d'absorber de façon réversible l'hydrogène, les présents inventeurs ont découvert qu'en broyant intensément pendant plusieurs heures sous atmosphère inerte une poudre de FeTi ou un mélange de poudres de Fe et de Ti utilisées en proportions adéquates, il est possible d'obtenir directement une poudre cristalline de FeTi dont la taille des cristaux est, inférieure à 100 nm. Les présents inventeurs ont également découvert que 50 cette poudre nanocristalline de FeTi est utilisable comme milieu absorbant pour le stockage de l'hydrogène sans nécessiter un traitement d'activation, contrairement aux poudres polycristallines de FeTi.

Poursuivant leurs recherches, les présents inventeurs ont maintenant découvert de façon tout à fait surprenante, qu'il est également possible d'obtenir directement sous forme nanocristalline, divers alliages à base de nickel, dont notamment les alliages Mg<sub>2</sub>Ni et LaNi<sub>5</sub> connus pour absorber l'hydrogène, si l'on procède à un 55 broyage intense d'une poudre de l'alliage en question ou d'un mélange approprié de poudres des métaux formant l'alliage pendant plusieurs heures.

Ceci est *a priori* surprenant dans la mesure où, d'une part, la synthèse de n'importe quel alliage ou composé intermétallique par broyage n'est pas toujours possible et où, d'autre part, une telle synthèse lorsqu'elle

est possible, conduit souvent à un alliage se présentant sous une forme amorphe plutôt que cristalline.

Il a également été découvert que si le broyage est effectué de façon suffisante pour réduire la taille des cristallites à quelques nanomètres, la poudre nanocristalline de  $Mg_2Ni$ , de  $LaNi_5$  ou de tout autre alliage obtenu à base de nickel ayant une structure cristalline capable d'absorber l'hydrogène, peut ensuite servir telle quelle  
 5 comme milieu absorbant pour emmagasiner de l'hydrogène sous forme d'hydruure, sans nécessiter un traitement d'activation.

## OBJETS ET RÉSUMÉ DE L'INVENTION

10 La présente invention a donc pour premier objet une poudre d'un alliage de Ni avec un autre métal choisi dans le groupe constitué par Mg, La, Be et Li, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'agglomérats de cristallites de taille inférieure à 100 nm et dont la structure cristalline permet une absorption d'hydrogène.

La poudre en question peut être constituée de cristallites de  $LaNi_5$  de granulométrie inférieure à 100 nm,  
 15 ou de cristallites d'alliages à base de Ni et de Be ou de Li ayant une taille inférieure à 100 nm et une structure cristalline leur permettant d'absorber l'hydrogène.

Selon un mode particulièrement préféré de réalisation de l'invention, lequel constitue en lui-même un autre objet de ladite invention, la poudre en question est constituée de cristallites de formule  $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$  (x étant compris entre -0,3 et 0,3), lesdits cristallites ayant une taille inférieure à 100 nm et de préférence inférieure à  
 20 30 nm.

L'invention a en outre pour objet l'usage de la poudre nanocristalline dont la structure est ci-dessus définie, pour le stockage et/ou le transport de l'hydrogène. Il a en effet été découvert que ces poudres nanocristallines à base de nickel, tout comme celle à base de fer et titane, ne requièrent aucun, sinon un simple traitement d'activation à basse température. Il a également été découvert que la cinétique d'absorption et de diffusion  
 25 de l'hydrogène est beaucoup plus rapide. Ceci peut notamment s'expliquer par le fait que la poudre nanocristalline possède une très grande quantité de joints de grain.

L'invention a enfin pour objet un procédé pour préparer la poudre nanocristalline ci-dessus mentionnée, lequel consiste à soit broyer intensément une poudre de l'alliage choisi jusqu'à ce que la taille des cristaux de celle-ci atteigne la valeur voulue, soit broyer intensément un mélange de poudres choisies en proportions adéquates pour obtenir l'alliage désiré, ce broyage permettant à la fois la préparation par voie mécanique de cris-  
 30 tallites de l'alliage désiré à partir des poudres de Ni et de l'autre métal, et la réduction de la taille de ces cristallites à la valeur voulue. Ce procédé a le grand avantage d'être très simple et de pouvoir être mis en oeuvre à température ambiante et sous simple pression atmosphérique. Il est toutefois nécessaire que le broyage soit fait sous atmosphère inerte pour éviter une oxydation de l'alliage formé.

35 Selon un mode préféré de réalisation, on peut ajouter au début du broyage au moins un autre métal dont la présence n'affecte pas la structure cristalline de l'alliage intermétallique obtenu, cet autre métal pouvant être du fer, de l'aluminium, du cobalt, du zinc, du lanthane, du palladium ou de préférence du cuivre.

Selon un autre mode préféré de l'invention, une fois le broyage effectué et les cristallites obtenues, on peut ajouter à ceux-ci une poudre d'un matériau connu pour catalyser la dissociation de la molécule d'hydrogène, puis alors procéder à un broyage additionnel plus court de façon à appliquer des petites particules de  
 40 ce matériau catalyseur sur au moins une partie de la surface des cristallites. Le matériau en question peut être du palladium, du platine, de l'irridium ou rhodium. C'est de préférence du palladium.

L'invention et ses divers avantages seront mieux compris à la lecture de la description plus détaillée mais non limitative qui va suivre, faite en se référant aux dessins annexés.

## BRÈVE PRÉSENTATION DES DESSINS

La figure 1 est un graphique donnant la valeur des taux d'absorption d'hydrogène (exprimés en nombre x d'atomes d'hydrogène absorbés  $Mg_2NiH_x$  en fonction du temps) à 573°K sous une pression de 7 bars lors  
 50 de la seconde d'hydrogénation d'un alliage nanocristallin de  $Mg_2Ni$  (■) et lors d'une hydrogénation d'un alliage polycristallin de  $Mg_2Ni$  après un cycle de 10 activations (●).

La figure 2 est un graphique analogue à celui de la figure 1, donnant la valeur des taux d'absorption d'hydrogène mesurés à 473°K sous une pression de 15 bars, pour un alliage nanocristallin de  $Mg_2Ni$  (○) et un alliage polycristallin de  $Mg_2Ni$  (●).

55 La figure 3 est une représentation des spectres de diffraction aux rayons X d'un mélange de Mg-Ni (a) à l'état initial (mélange de poudres pures de Mg et de Ni avant broyage), (b) après 26 h de broyage et (c) après 66 h de broyage.

La figure 4 est un graphique donnant la valeur des taux d'absorption d'hydrogène mesuré à 473° K sous

une pression de 15 bars, pour un alliage nanocristallin de  $Mg_2Ni$  (o) et pour ce même alliage après le broyage additionnel de l'alliage avec du Pd (▲, ■).

La figure 5 est une représentation des courbes isothermes de "pression-concentration" d'hydrogène mesurés à 573° K durant l'absorption (a) d'un alliage nanocristallin de  $Mg_2Ni$  et (b) d'un composé intermétallique nanocristallin de  $Mg_{2.75}Ni_{0.25}Cu_{0.25}$ .

## DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

Tel que précédemment indiqué, l'invention a pour objet des poudres d'alliage de Ni avec un autre métal choisi parmi Mg, La, Be et Li, lesquelles se présentent sous forme de cristallites dont la taille est inférieure à 100 nm et dont la structure cristalline permet une absorption d'hydrogène.

Selon l'invention, il est essentiel que la poudre en question se présente sous une forme cristalline. Il est en effet connu et a été confirmé par les essais effectués par les inventeurs, que ces mêmes alliages sous forme amorphe ne sont efficaces pour le stockage d'hydrogène.

Selon l'invention, il est également essentiel que la poudre d'alliage ait une taille de cristallite inférieure à 100 nm, cette taille dans le cas de l'alliage  $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$  étant de préférence inférieure à 30 nm. À l'appui de cette affirmation, on peut se référer à la figure 1. Celle-ci montre qu'un alliage nanocristallin de formule  $Mg_2Ni$  selon l'invention dont les cristallites ont une taille comprise entre 20 et 30 nm absorbe beaucoup plus rapidement l'hydrogène qu'un alliage similaire mais polycristallin, et ce malgré que cet alliage polycristallin ait été longuement activé. On peut aussi se référer à la figure 2 qui montre qu'un alliage polycristallin de  $Mg_2Ni$  non activé n'absorbe pratiquement pas d'hydrogène, à comparer à l'alliage nanocristallin de  $Mg_2Ni$  selon l'invention.

Ces deux figures montrent donc que les alliages selon l'invention sont non seulement plus efficaces pour absorber l'hydrogène que les alliages polycristallins similaires, mais qu'en outre ils ne nécessitent aucune des activations normalement requises pour éliminer la couche externe d'oxydes qui réduit la cinétique d'absorption de l'alliage.

On peut tentativement expliquer cette efficacité à la finesse de la structure cristalline et à la non-homogénéité chimique de la surface des cristallites. De par leur taille inférieure à 100 nm, ces cristallites présentent en surface des petits amalgames de Ni pur avec d'autres petits amalgames d'oxydes tels que MgO dans le cas de l'alliage de  $Mg_2Ni$ . Ces petits amalgames de Ni pur facilitent la dissociation de l'hydrogène adsorbé en surface du cristallite et de là, l'absorption des atomes d'hydrogène dans la structure cristalline de l'alliage. On peut également expliquer cette efficacité à la présence d'un grand nombre de joints de grains et de défauts de surface qui permettent à l'hydrogène de pénétrer dans la structure malgré la couche passivante.

Selon l'invention, il est enfin essentiel que la poudre d'alliage ait une structure cristalline permettant une absorption de l'hydrogène, cette propriété étant la principale utilité recherchée dans le cadre de la présente invention.

Un alliage qui répond à cette exigence est celui de formule  $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$  (x étant compris entre -0,3 et 0,3 et étant de préférence égal à 0), qui se présente sous une forme cristalline hexagonale complexe (18 atomes par cellule unitaire). Un autre alliage qui répond à cette exigence est celui de formule  $LaNi_5$ .

Le tableau suivant montre la capacité d'absorption et, de là, la capacité de stockage de l'hydrogène de divers alliages.

mode de stockage	densité du matériau (g/l)	densité volumique (nombre atomes d'hydrogène par ml x 10 <sup>-22</sup> )	densité massique (% poids H <sub>2</sub> )
H <sub>2</sub> gazeux à 200 atm	1.64 * 10 <sup>-4</sup>	0.98	100
H <sub>2</sub> liquide	0.071	4.2	100
FeTiH <sub>1.93</sub>	5.47	6.0	1.8
LaNi <sub>5</sub> H <sub>6.7</sub>	8.25	7.58	1.5
Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	2.6	5.9	3.8
carbone	0.32	0.7	4

Dans le tableau ci-dessus, il convient de préciser que les hydrures lorsqu'ils se présentent sous forme de poudre sont susceptibles de contenir un certain pourcentage de vide pouvant atteindre 50%. Dans un tel cas,

la densité volumique serait réduite d'autant. Il convient aussi de préciser que la densité massique ne tient pas compte du contenant. Si on en tenait compte, la capacité par unité de masse du  $Mg_2Ni$   $H_4$  serait comparable à celui de l'hydrogène liquide.

Comme on peut le constater au vu de ce tableau, la capacité d'absorption et donc de stockage d'hydrogène de l'alliage  $Mg_2Ni$  est sensiblement égale à celle de l'alliage  $FeTi$ , et est très supérieure à celle de l'hydrogène gazeux ou liquide (voir la valeur des densités volumiques). En pratique, ceci signifie qu'on peut stocker beaucoup plus d'hydrogène en l'absorbant dans un volume donné d'alliage qu'en le stockant sous forme gazeuse ou liquide.

Comme on peut également le constater, l'alliage  $Mg_2Ni$  est plus intéressant d'un point de vue pratique que l'alliage  $FeTi$  dans la mesure où sa densité et donc son poids par unité de volume sont très inférieurs.

L'alliage  $LaNi_5$  est également intéressant, dans la mesure où sa capacité de stockage de l'hydrogène est très supérieure à celle des alliages  $FeTi$  ou  $Mg_2Ni$ . Toutefois, la densité volumique de cet alliage est très élevée, ce qui le rend moins pratique en usage.

Dans le cadre de la présente invention, d'autres alliages de nickel capables d'absorber l'hydrogène sont possibles, dans lesquels l'autre élément métallique de l'alliage est un métal très léger, comme le lithium ou le béryllium. L'utilisation de tels éléments beaucoup plus légers a le grand avantage de réduire en autant la densité volumique de l'alliage et de rendre plus intéressant d'un point de vue pratique.

L'invention couvre donc également les alliages nanocristallins de nickel avec le lithium ou le béryllium, qui sont capables d'absorber l'hydrogène.

Les alliages nanocristallins selon l'invention peuvent être préparés directement à partir des alliages polycristallins correspondants. Il suffit alors de leur faire subir un broyage intense pour réduire la taille des cristallites à la valeur voulue.

Selon un mode tout particulièrement préféré de l'invention, les alliages nanocristallins selon l'invention peuvent être également préparés directement à partir de poudres des éléments métalliques qui les composent. Cette préparation directe peut s'effectuer de façon très simple, par simple broyage effectué à température et pression ambiantes sous atmosphère inerte, d'un mélange de poudre de  $Ni$  avec de la poudre de l'autre métal de l'alliage en proportions adéquatement choisies. Ceci permet d'obtenir l'alliage voulu. Pour être efficace, ce broyage se doit d'être intense. Il permet alors non seulement la préparation par voie mécanique de cristallites de l'alliage à partir des poudres de  $Ni$  et de l'autre métal, mais également la réduction de la taille de ces cristallites à la valeur voulue.

D'un point de vue pratique, ce broyage intense peut être effectué dans un broyeur à billes avec ou sans mouvement planétaire du plateau. A titre d'exemples de tels broyeurs, on peut nommer ceux commercialisés sous les marques de commerce SPEX 8000 ou FRITCH.

Selon l'invention, il a été découvert qu'un tel broyage intense de poudres de métal effectué sous atmosphère inerte (argon par exemple) "force" une réaction entre les métaux en même temps que les poudres sont broyées, et conduit à la formation de cristallites de l'alliage désiré. Ceci, d'un point de vue pratique, est extrêmement intéressant puisque cela permet la synthèse directe d'alliages, comme par exemple  $Mg_2Ni$ , que l'on ne peut que très difficilement obtenir par simple fusion et refroidissement.

Le fait qu'un intermétallique comme  $Mg_2Ni$ , soit directement synthétisable sous forme cristalline de cette façon n'était pas du tout évident avant que la présente invention ne soit réalisée. On comprendra en effet que, dans de nombreux cas, un tel broyage conduit soit à un mélange de plusieurs composés, soit à un alliage amorphe et qu'en outre, rien ne laissait suspecter d'un alliage comme  $Mg_2Ni$  ayant une structure cristalline hexagonale complexe (18 atomes par cellule) pouvait être ainsi synthétisée, comme ce fut le cas pour l'alliage  $FeTi$  qui a une structure cristalline cubique centrée beaucoup plus simple.

En pratique, le broyage peut prendre plusieurs heures. La figure 3 montre à l'aide de spectre de diffraction aux rayons X, le mécanisme de synthèse. Au début du broyage [voir spectre (a)], chaque métal montre ses propres pics de diffraction (■ pour  $Mg$  et ● pour  $Ni$ ). Après 26 heures de broyage [voir spectre (b)], les pics des métaux purs sont pratiquement éliminés et ceux de l'alliage apparaissent. Après 66 heures de broyage [voir spectre (c)], seuls les pics de l'alliage  $Mg_2Ni$  sont visibles (▲). Il y a donc bel et bien synthèse de l'alliage par simple broyage mécanique. Dans ce cas, les cristallites obtenues avaient une taille de 20 à 30 nm.

Ce procédé de synthèse directe par simple broyage a de nombreux avantages:

- 1- il est simple, peu coûteux et versatile;
- 2- il peut s'appliquer à grande échelle;
- 3- il permet de synthétiser des alliages qui sont difficiles à fabriquer par métallurgie conventionnelle (comme  $Mg_2Ni$ );
- 4- les caractéristiques de l'alliage comme matériaux absorbant d'hydrogène (température et pression d'absorption d'hydrogène) peuvent être modifiées facilement en changeant la composition du mélange à broyer; et



5- un revêtement protecteur et perméable à l'hydrogène (exemple Pd) peut être aisément appliqué aux poudres par un broyage subséquent.

Selon l'invention, ce procédé de synthèse peut s'appliquer à tous les matériaux conventionnels de stockage de l'hydrogène (FeTi, Mg<sub>2</sub>Ni, LaNi<sub>5</sub>...) pour améliorer leurs propriétés. Ce procédé peut également être utilisé pour synthétiser de nouveaux alliages plus légers (exemple à base de Be et Li).

Tel que précédemment indiqué, les alliages nanocristallins selon l'invention sont essentiellement destinés à être utilisés avantageusement pour stocker et transporter de l'hydrogène pour une utilisation éventuelle comme combustible.

Il est connu que ces besoins pour le stockage et le transport de l'hydrogène vont aller en grandissant avec l'utilisation accrue de ce dernier comme combustible. Par exemple, au dernier salon de l'automobile, la société MAZDA a présenté une voiture à l'hydrogène. Il y a donc un besoin pressant dans ce domaine, et ce non seulement dans l'automobile mais pour de nombreuses autres applications.

Les seuls modes de stockage et de transport de l'hydrogène qui sont actuellement utilisés à grande échelle sont:

- sous forme gazeuse dans des cylindres sous pression, ou
- sous forme liquide dans des contenants cryogéniques.

Le transport sous forme liquide a l'inconvénient de présenter un coût élevé de réfrigération et des dangers en cas de panne du système de refroidissement. Le transport sous forme gazeuse a l'inconvénient d'offrir une faible densité volumique, c'est-à-dire d'hydrogène par unité de volume.

Il a déjà été suggéré de stocker et transporter l'hydrogène sous forme "solide", à savoir sous forme d'hydrures d'alliages cristallins capables de l'absorber, tels que des alliages FeTi, Mg<sub>2</sub>Ni ou LaNi<sub>5</sub>.

Le stockage et le transport sous forme d'hydrures a l'avantage de ne pas nécessiter de système de refroidissement et on peut emmagasiner environ six fois plus d'hydrogène par unité de volume que par voie gazeuse.

En effet, ce mode de stockage a l'avantage de posséder une densité volumique d'hydrogène (nombre d'atomes d'hydrogène par unité de volume) supérieure à celle du liquide sans nécessité de coûteux systèmes de refroidissement (voir le tableau comparatif des divers modes de stockage de l'hydrogène donné ci-dessus). Avec ces alliages, les principaux problèmes à résoudre qui ont d'ailleurs freiné leur usage jusqu'à présent, étaient:

- le problème de poids (les alliages de FeTi ou LaNi<sub>5</sub> étant très lourds); et
- surtout, la nécessité d'avoir à réactiver régulièrement les particules d'alliages pour les rendre absorbantes.

Selon la présente invention, il a été découvert que si l'on utilise une poudre nanocristalline d'un alliage capable d'absorber l'hydrogène, telle que Mg<sub>2</sub>Ni (qui a en outre l'avantage d'être très léger par rapport à FeTi), il n'est pas nécessaire de procéder à une activation de la poudre pour la rendre absorbante. Au pire, un simple traitement d'activation à basse température s'avérera suffisant. De plus, il a été découvert que la cinétique d'absorption (diffusion de l'hydrogène) est beaucoup plus rapide étant donné que l'alliage nanocristallin possède une très grande quantité de joints de grain. Il a enfin été découvert que les alliages nanocristallins maintiennent leur intégrité structurale aux cycles d'absorption-désorption de l'hydrogène car la taille des cristaux est déjà inférieure à leur taille après décrépitation due à l'hydrogène.

Tout ceci rend donc les alliages nanocristallins selon l'invention tout particulièrement utiles et efficaces pour stocker et/ou transporter l'hydrogène. Ces alliages ont en effet les avantages suivants par rapport aux alliages polycristallins correspondants:

- absorber l'hydrogène à des températures inférieures à 200°C sans aucune activation (à titre d'exemple, les alliages Mg<sub>2</sub>Ni cristallins connus ne "réagissent" avec l'hydrogène qu'à des températures supérieures à 250°C, et uniquement après plusieurs cycles d'activation);
- activation plus facile avant l'hydrogénation à hautes températures (supérieures à 300°C);
- cinétique d'absorption d'hydrogène beaucoup plus rapide à comparer aux alliages polycristallins correspondants;
- moins de décrépitation (meilleure intégrité structurale).

De façon à améliorer encore la qualité et l'efficacité des alliages nanocristallins selon l'invention, un matériau catalysant la dissociation de la molécule d'hydrogène comme par exemple du palladium, peut être appliqué sur la surface des cristallites. Ce matériau peut être appliqué de façon extrêmement simple, en procédant à un broyage subséquent et beaucoup plus court des cristallites avec de la poudre du matériau ou métal choisi comme revêtement. Ainsi, on peut broyer les particules d'alliages nanocristallins obtenues avec de la poudre de Pd pendant une certaine période. Ce broyage amène des "noyaux" de palladium à se déposer à même la surface des cristallites. Il est toutefois nécessaire que ce broyage supplémentaire ne soit pas trop long, car on risquerait alors de générer un nouvel alliage intermétallique.

Les avantages que présente un tel dépôt à même la surface des cristallites des alliages nanocristallins selon l'invention sont illustrés sur la figure 4. Celle-ci montre que lorsque du palladium (voir courbes ▲, ■) est appliqué sur des cristallites nanocristallins de  $Mg_2Ni$  l'absorption à température et pression égales est beaucoup plus rapide. Ceci s'explique par une réduction des oxydes en surface des cristallites, qui freinent la dissociation de l'hydrogène et son absorption.

Dans ce qui précède, on a parlé exclusivement d'alliages "simples". L'invention couvre toutefois aussi les alliages intermétalliques (i.e. ceux précédemment décrits) dont les cristallites incluent en outre un ou plusieurs autres métaux dont la présence n'affecte pas la structure cristalline. Ces autres métaux peuvent être choisis dans le groupe constitué par Al, Co, Fe, La, Zn, Pd et, de préférence, Cu. Un tel ajout d'un autre métal est intéressant puisque, d'une part, il peut s'effectuer en utilisant le même procédé de préparation (i.e. en ajoutant une quantité adéquate de poudre de l'autre métal choisi, aux poudres de l'alliage de base). En outre, un tel ajout est intéressant dans la mesure où il permet de modifier (et donc d'ajuster à volonté) les caractéristiques d'absorption d'un alliage donné. À ce sujet, on peut se référer à la figure 5, qui montre une modification de la position du plateau des isothermes "pression/concentration d'hydrogène absorbé" dans le cas d'un alliage nanocristallin  $Mg_2Ni$  (■) et d'un alliage nanocristallin  $Mg_2Ni_{0.75}Cu_{0.25}$ .

Pour démontrer l'efficacité des alliages nanocristallins selon l'invention pour le stockage de l'hydrogène, plusieurs essais ont été effectués. Au cours de ces essais, la cinétique d'absorption et la quantité d'hydrogène absorbée par de la poudre de  $Mg_2Ni$  nanocristalline ont été déterminées en utilisant un appareil volumétrique automatisé contrôlé par un ordinateur. La poudre était placée dans une chambre de réaction en acier inoxydable reliée à un système d'alimentation en gaz et à des capteurs de pression. La quantité d'hydrogène absorbée a correspondu au changement de pression entre la chambre de réaction et un réservoir à pression fixe.

#### **EXEMPLE 1**

Une poudre nanocristalline de  $Mg_2Ni$  fabriquée par broyage tel que précédemment décrit a été purgée et chauffée à  $300^\circ C$ , ce qui est une température d'hydrogénation adéquate. De l'hydrogène gazeux a alors été introduit dans la chambre sous une pression de 12 bars. Pour le premier cycle, la poudre a été hydrogénée pendant 40 min., puis plusieurs fois pendant 5 min. pour les cycles subséquents. La quantité d'hydrogène absorbée s'est avérée être égale à 3,35% en poids, ce qui est de l'ordre de grandeur de la quantité d'hydrogène normalement absorbée par les alliages  $Mg_2Ni$  polycristallins classiques. Toutefois, dans le cas particulier de l'alliage nanocristallin, il n'a pas été nécessaire de procéder à une activation avant de procéder à l'hydrogénation. En outre, l'absorption s'est effectuée de façon beaucoup plus rapide. La déshydrogénation a été effectuée à la même température de  $300^\circ C$  sous une pression d'hydrogène de 1 bar pendant 10 min.

#### **EXEMPLE 2**

Une poudre de  $Mg_2Ni$  nanocristalline fabriquée par broyage a été purgée et chauffée à une température d'hydrogénation de  $200^\circ C$ . De l'hydrogène a alors été admis sous une pression de 15 bars et l'hydrogénation a été effectuée pendant 60 min. La quantité d'hydrogène absorbée s'est avérée égale à 2,55% en poids.

#### **EXEMPLE 3**

Une poudre de  $Mg_2Ni$  nanocristalline fabriquée par broyage suivi d'un broyage additionnel effectué avec de la poudre de palladium a été purgée de façon continue et chauffée à une température d'hydrogénation de  $200^\circ C$ . De l'hydrogène a alors été introduit sous une pression de 15 bars et la poudre a été hydrogénée pendant 10 min. à  $200^\circ C$ . La quantité d'hydrogène absorbée par la poudre à  $200^\circ C$  sans aucune préactivation s'est avérée de l'ordre de 2,4% en poids, ce qui représente environ 68% du montant stoechiométrique dans la mesure où la formule chimique de l'hydruide est présumée être  $Mg_2NiH_4$ . À des températures supérieures ou égales à  $300^\circ C$ , ce pourcentage peut être augmenté jusqu'à 72%. Pour la désorption, l'hydrogène a été extrait sous une pression de 0.3 bar pendant 1 heure.

#### **EXEMPLE 4**

Un alliage de  $Mg_2Ni$  nanocristallin fabriqué par broyage tel que précédemment décrit et dont la surface avait été modifiée avec de la poudre de palladium a été purgé pendant 5 à 15 min. à la température de la pièce. De l'hydrogène a alors été introduit sous une pression de 12 bars et la poudre a été hydrogénée pendant 17 min. à température ambiante. La quantité d'hydrogène absorbée était égale à 2% en poids. Pour la déshydrogénation qui prit environ 1 heure, la poudre a été chauffée jusqu'à  $200^\circ C$  et la pression d'hydrogène a été ré-

duite à 0,3 bar.

# Revendications

5

1. Une poudre de formule  $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$  (x étant compris entre -0,3 et +0,3), caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme de cristallites de taille inférieure à 100 nm.

10

2. La poudre de formule  $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$  selon la revendication 1, caractérisée en ce que la taille des cristallites est inférieure à 30 nm.

3. La poudre de formule  $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$  selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle est obtenue par broyage d'un alliage de formule  $Mg_2Ni_x$ .

15

4. La poudre de formule  $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$  selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle est obtenue en broyant sous atmosphère inerte un mélange de poudre de Mg et de poudre de Ni en proportions adéquates pour obtenir l'alliage requis, ledit broyage permettant à la fois la préparation par voie mécanique de cristallites de  $Mg_2Ni_x$  à partir des poudres de Mg et de Ni, et la réduction de la taille de ces cristallites à la valeur voulue.

20

5. La poudre de formule  $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$  selon la revendication 3, caractérisée en ce que les cristallites incluent également un ou plusieurs autres métaux dont la présence n'affecte pas la structure cristalline des cristallites.

25

6. La poudre de formule  $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$  selon la revendication 4, caractérisée en ce que les cristallites incluent également un ou plusieurs autres métaux dont la présence n'affecte pas la structure cristalline des cristallites.

30

7. La poudre de formule  $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$  selon la revendication 5 ou 6 caractérisée en ce que les autres métaux sont choisis dans le groupe constitué par Cu, Al, Co, La, Pd, Zn et Fe.

8. La poudre de formule  $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$  selon la revendication 7, caractérisée en ce que ledit autre métal est Cu.

35

9. La poudre de formule  $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$  selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 5, 6 ou 8 caractérisée en ce que les cristallites sont recouvertes de noyaux d'un matériau catalyseur de dissociation de la molécule d'hydrogène.

10. La poudre de formule  $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$  selon la revendication 9, caractérisée en ce que ledit matériau catalyseur est choisi dans le groupe constitué par Pd, Pt, Ir et Rh.

40

11. La poudre de formule  $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$  selon la revendication 10, caractérisée en ce que ledit matériau catalyseur est Pd.

45

12. La poudre de formule  $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$  selon la revendication 4, caractérisée en ce que les cristallites sont recouvertes de noyaux d'un matériau catalyseur de dissociation de la molécule d'hydrogène.

13. La poudre de formule  $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$  selon la revendication 12, caractérisée en ce que ledit matériau catalyseur est choisi dans le groupe constitué par Pd, Pt, Ir et Rh.

50

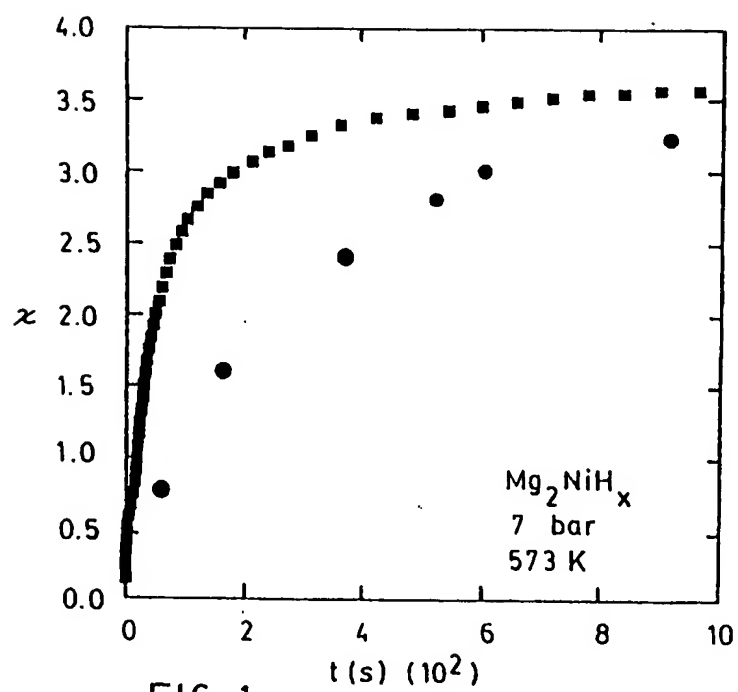
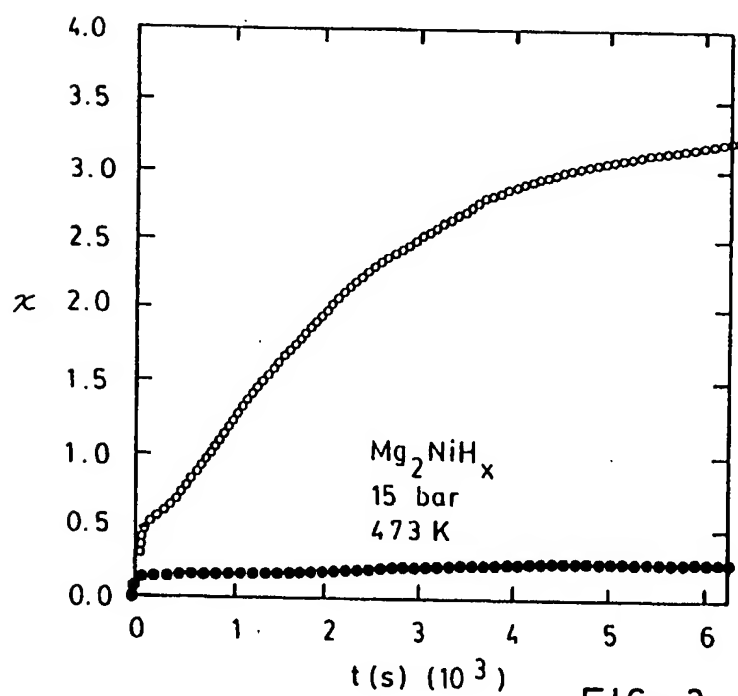
14. La poudre de formule  $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$  selon la revendication 13, caractérisée en ce que ledit matériau catalyseur est Pd.

55

15. Usage de la poudre de formule  $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$  selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 5, 6, 8 et 10 à 14, pour stocker, transporter ou stocker et transporter de l'hydrogène.

16. Usage de la poudre de formule  $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$  selon la revendication 3, pour stocker, transporter ou stocker et transporter.

17. Usage de la poudre de formule  $Mg_{2-x}Ni_{1+x}$  selon la revendication 4, pour stocker, transporter ou stocker et transporter.
18. Une poudre d'un alliage de Ni avec un autre métal choisi dans le groupe constitué par Mg, La, Be et Li, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme de cristallites de taille inférieure à 100 nm et dont la structure cristalline permet une absorption d'hydrogène.
19. La poudre d'alliage de Ni selon la revendication 18, caractérisée en ce que l'autre métal est La et en ce que ladite poudre est constituée de cristallites de  $LaNi_5$  de taille inférieure à 100 nm.
20. La poudre d'alliage de Ni selon la revendication 18, caractérisée en ce que l'autre métal est Be.
21. La poudre d'alliage de Ni selon la revendication 18, caractérisée en ce que l'autre métal est Li.
22. La poudre d'alliage de Ni selon l'une quelconque des revendications 18 à 21, caractérisée en ce qu'elle est obtenue en broyant sous atmosphère inerte un mélange de poudre de Ni avec de la poudre de l'autre métal en proportions adéquates pour obtenir l'alliage requis, ledit broyage permettant à la fois la préparation par voie mécanique de cristallites dudit alliage à partir des poudres de Ni et l'autre métal, et la réduction de la taille de ces cristallites à la valeur voulue.
23. Usage de la poudre d'alliage de Ni selon l'une quelconque des revendications 18 à 21 pour stocker, transporter ou stocker et transporter de l'hydrogène.
24. Usage de la poudre d'alliage de Ni selon la revendication 22, pour stocker, transporter ou stocker et transporter de l'hydrogène.
25. Procédé de préparation d'une poudre constituée de cristallites d'un alliage de Ni avec un autre métal choisi dans le groupe constitué par Be, Li, Mg et La, lesdites cristallites ayant une taille inférieure à 100 nm et une structure cristalline permettant l'absorption d'hydrogène, caractérisé en ce que l'on broie mécaniquement sous atmosphère inerte un mélange de poudre de Ni et de poudre de l'autre métal en proportions adéquates pour obtenir l'alliage requis, ledit broyage permettant à la fois la préparation par voie mécanique de cristallites de l'alliage voulu à partir des poudres de Ni et de l'autre métal, et la réduction de la taille de ces cristallites à la valeur voulue.
26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que l'on utilise des poudres de Ni et Mg en proportions choisies pour produire des cristallites de  $Mg_2Ni$ .
27. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que l'on utilise des poudres de Ni et La en proportions choisies pour produire des cristallites de  $LaNi_5$ .
28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 25 à 27, caractérisé en ce que l'on ajoute au moins un autre métal dont la présence n'affecte pas la structure cristalline de l'alliage intermétallique obtenu.
29. Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que l'autre métal est Cu.
30. Procédé selon l'une quelconque des revendications 25 à 27 et 27, caractérisée en ce qu'une fois le broyage effectué et les cristallites obtenues, on ajoute à ceux-ci une poudre d'un matériau catalyseur de dissociation de la molécule d'hydrogène et l'on procède à un broyage additionnel plus court de façon à appliquer sur lesdits cristallites des noyaux dudit matériau catalyseur sous la forme d'une couche mince.
31. Procédé selon la revendication 30, caractérisé en ce que ledit matériau catalyseur est choisi dans le groupe constitué par Pd, Pt, Ir et Rh.
32. Procédé selon la revendication 31, caractérisé en ce que ledit matériau catalyseur est Pd.

FIG. 1FIG. 2

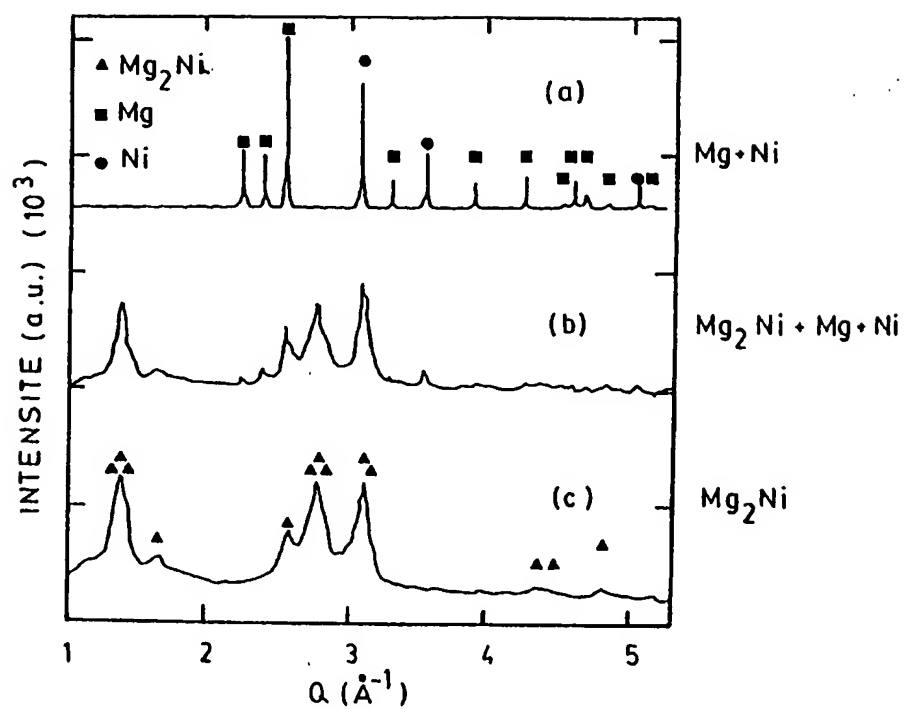


FIG. 3

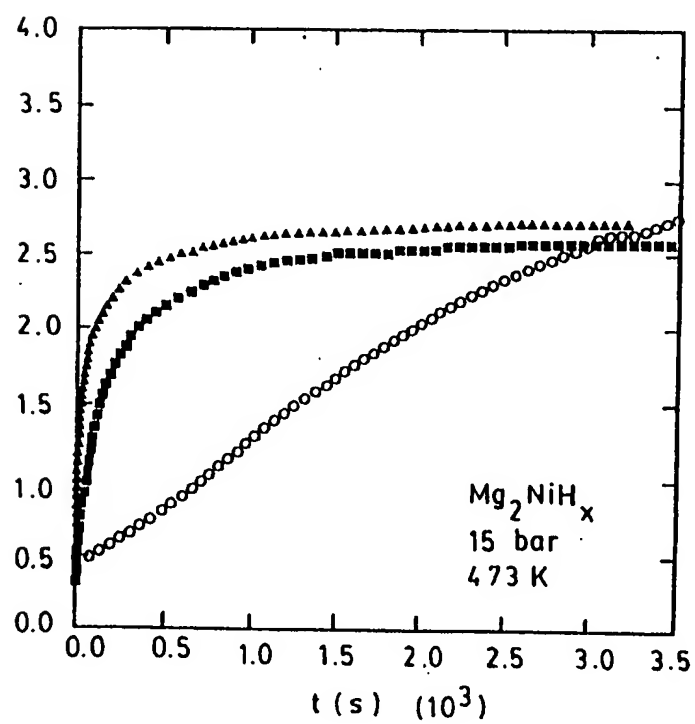


FIG. 4

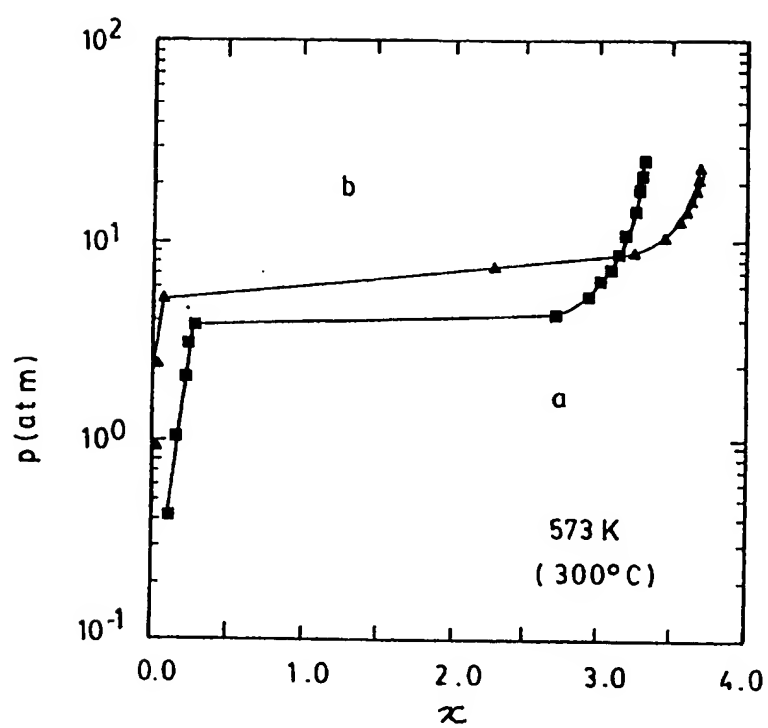


FIG. 5



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 95 40 0165

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CL6)
2 P,A	WO-A-94 12695 (QUEEN'S UNIVERSITY AT KINGSTON) *Revendications 1-27* ---	1-32	C01B3/00
2 A	METALLURGICAL TRANSACTIONS A, vol.21A, Septembre 1990, ASM, MATERIALS PARK, OHIO pages 2333 - 2337 FECHT ET AL. 'Nanocrystalline Metals Prepared by High-Energy Ball Milling' ---	1,2,18, 19	
2 A	ADVANCED MATERIALS, vol.5, no.7/8, Juillet 1993, WEINHEIM, DE pages 554 - 555 JINPING LI ET AL. 'A New Method for the Production of Mg-Ni Hydrogen Storage Materials' ---	1-3,15, 22,24	
1 A	FR-A-2 386 428 (DAIMLER-BENZ AG) *Revendications 7,8* -----	1,19	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL6)
			C01B
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 4 Mai 1995	Examinateur Lippens, M
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1501 (01/92) (P0400)